N° D'ORDRE : 52

SÉRIE U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir

le titre de docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : *SCIENCES*

par

J. KOPP

Ingénieur-Chimiste

de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

I^re^ THÈSE :

Etude sur les 1–4 diphénylpyrazolones

II^ème^ THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 5 janvier 1929 devant la Commission d'Examen

MM. HACKSPILL Président

TERROINE, MIGNONAC } Examinateurs

Les Editions Universitaires de Strasbourg

1a, Place de l'Université — Quai du Maire Dietrich, 1

(Foyer Universitaire)

STRASBOURG

R. C. Strasbourg 3677

N° D'ORDRE : 52

SÉRIE U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir

le titre de docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : *SCIENCES*

par

J. KOPP

Ingénieur-Chimiste

de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

I^re^ THÈSE :

Etude sur les 1–4 diphénylpyrazolones

II^ème^ THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 5 janvier 1929 devant la Commission d'Examen

MM. HACKSPILL Président

TERROINE, MIGNONAC } Examinateurs

Les Editions Universitaires de Strasbourg

1a, Place de l'Université — Quai du Maire Dietrich, 1

(Foyer Universitaire)

STRASBOURG

R. C. Strasbourg 3677

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen ..... M. MULLER, P., Professeur de Chimie générale et de chimie physique.
Doyen honoraire.... M. BATAILLON, E.
Professeur honoraire M. VILLAT.

Professeurs :

MM.	VALIRON, G.	Calcul différentiel et intégral
	N.....	Analyse supérieure
	ESCLANGON, E.....	Astronomie
	WEISS, P.	Physique générale
	OLLIVIER, H.....	Physique générale
	ROTHÉ, E.	Physique du Globe
	HACKSPILL, L.	Chimie minérale
	GAULT, H.	Chimie organique
	TOPSENT, E.	Zoologie et Anatomie comparée
	HOUARD, C.	Botanique
	TERROINE, E.	Physiologie générale
	de LAPPARENT, J..	Pétrographie
	CHATTON, E.	Biologie générale
	THIRY, R.	Mécanique
	CERF, G.	Mathématiques générales
	DUBOIS, G.	Géologie et Paléontologie
	RIBAUD, G.....	Physique expérimentale
	BAUER, E.	Physique mathématique
	CORNEC, E.....	Chimie appliquée
	VLÈS, F.	Physique biologique
	de BEAUCHAMP ...	Biologie générale
	BOUNOURE, L	Zoologie
	FOEX, G	Physique générale

Chargés de cours et Maîtres de conférences :

MM.	FRIEDEL, G.	Minéralogie
	REMPP, G.....	Physique du Globe
	ROMANN, R.	Chimie appliquée
	LAGARDE, J.....	Botanique
	STÆHLING, Ch.	Chimie appliquée
	LACOSTE	Physique du Globe
	HUGEL	Chimie du Pétrole
	WEISS, H.....	Physico-Chimie du Pétrole
	MILLOUX.....	Mathématiques
	CHERMEZON	Botanique
	ROUSSEL	Mathématiques

Secrétaire :

BONTEMS, E.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES CHERS PARENTS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0023

AVANT-PROPOS.

Ce travail a été exécuté au laboratoire privé de l'École Supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse, sous la direction éclairée de Monsieur le Professeur BATTEGAY, directeur de l'Ecole. Que mon excellent Maître trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

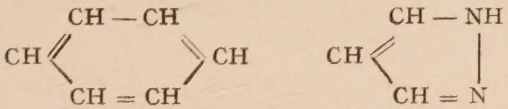
Mes remerciements vont également à Messieurs les Professeurs WILD, BANDERET, MIGNONAC & HUGEL qui n'ont cessé de me témoigner leur parfaite bienveillance.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur le Professeur TERROINE pour le bon accueil qu'il m'a réservé dans les laboratoires de l'Institut de Physiologie Générale de l'Université de Strasbourg.

Etude
sur les 1-4-diphénylpyrazolones.

INTRODUCTION.

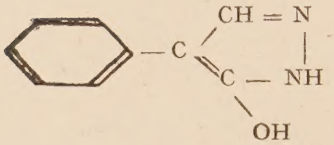
Le Pyrazol $C_3 H_4 N_2$ est un composé hétérocyclique doué de propriétés qui le rapprochent singulièrement du benzène. La formule de constitution est caractérisée par le radical N–NH qui occupe dans le noyau benzénique la place de trois groupes méthiniques voisins.



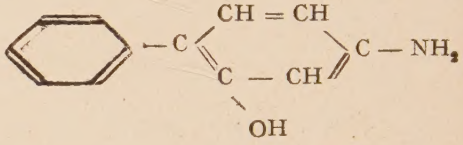
Les oxypyrazols, où le groupe OH est fixé sur un atome de carbone, ont nettement le caractère de phénols. Il s'agit de composés couramment appelés pyrazolones, désignation qui précise la modification tautomère cétonique :

Le pyrazol présente d'autre part, grâce à son groupement azoté, des propriétés basiques. Elles se retrouvent dans les oxypyrazols, qui prennent de ce fait un caractère d'amidophénols.

La substition d'un atome d'hydrogène de la chaîne carbonée par un radical phényle donne lieu à la formation de phényl-oxy-diphényles.

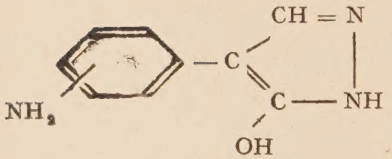


4-Phényl-pyrazolone

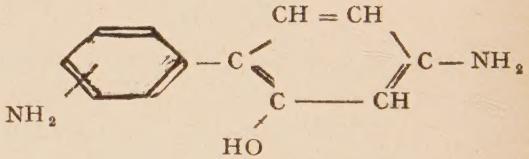


Amido-oxy-diphényle

Lorsque le radical phényle est en outre muni d'un groupe amine, on aboutit à des composés qui correspondent aux diamido-oxy-diphényles, c'est-à-dire à des amidophénylpyrazolones.



Amido-phényl-pyrazolone



Diamido-oxy-diphényle

Celles-ci sont diazotables et de ce fait intéressantes pour l'obtention de colorants azoïques comparables dans leurs propriétés tinctoriales aux dérivés du diphényle qui teignent directement la cellulose. Nous établissons, par cette comparaison, l'influence du radical pyrazolonique sur les propriétés des colorants azoïques correspondants.

La première partie de ce travail traite de la condensation de la 1–phényl–3–méthyl–5–pyrazolone avec des dérivés halogénés du benzène, la mobilité de l'halogène y étant assurée par la présence de groupes nitro en position appropriée.

La seconde partie comprend la description des aminophényl-pyrazolones obtenues par réduction des produits de condensation.

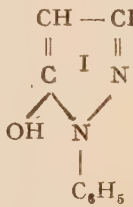
L'étude des colorants azoïques obtenus à l'aide de ces amines fait enfin l'objet de la 3^{e} partie. Nous y consignons un chapitre spécial concernant leurs propriétés tinctoriales.

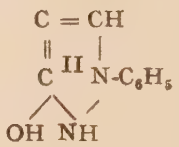
PARTIE THÉORIQUE.

La substitution du groupe phényle aux atomes d'hydrogène dans la 5–pyrazolone conduit à trois espèces de composés isomères, suivant que l'atome d'hydrogène remplacé se trouve sur les atomes d'azote, de carbone ou d'oxygène.

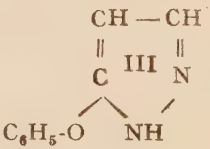
Les dérivés phénylés repondent alors aux constitutions suivantes :

N-phényl-5-pyrazolones

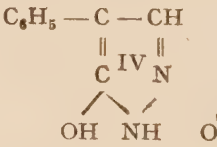


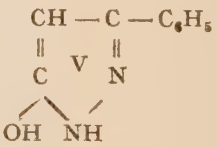


O-phényl-5-pyrazolone

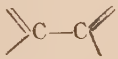


C-phényl-5-pyrazolones





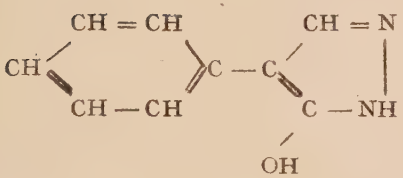
Poursuivant le but d'étudier des phénylpyrazolones semblables aux dérivés du diphényle, notre étude envisage les isomères dont la configuration structurale se rapproche le plus de celle de cet hydrocarbure. Certaines propriétés de ce dernier et notamment l'affinité tinctoriale pour la cellulose des colorantes azoïques qui en dérivent, sont généralement attribuées, en partie du moins, à la structure symétrique de la molécule. Cette symétrie, sans être nécessairement rigoureuse, est toutefois caractérisée par la présence de deux radicaux nucléiques soudés l'un à l'autre directement par deux de leurs atomes de carbone. La soudure est formée en conséquence par le groupe



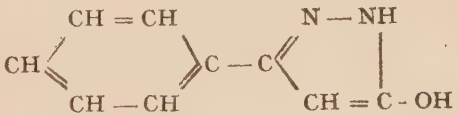
reliant p. ex. les deux noyaux benzéniques du diphényle.

Les pyrazolones phénylées contiennent ce groupe dans les isomères IV et V.

Il s'agit des pyrazolones C–phénylées suivantes :



4-phényl-5-pyrazolone

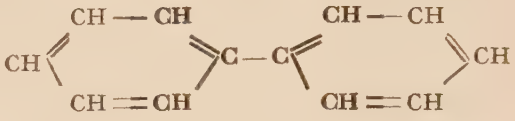


3-phényl-5-pyrazolone

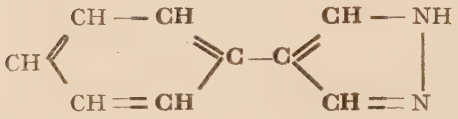
En considérant les formules de ces deux C–phényl–5–pyrazolones, on conçoit que la première présente

la symétrie structurale la plus prononcée. Elle ressemble en effet d'une manière frappante à celle du diphényle :

diphényle



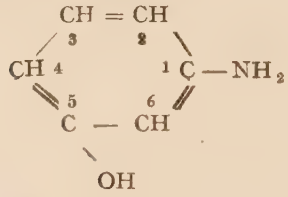
4-phényl-5-pyrazolone



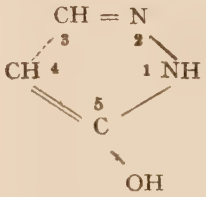
Ce fut déjà une raison pour choisir le terme de notre étude dans la famille des 4–phényl–5–pyrazolones.

Ce choix était d'autre part justifié par la considération qui rappelle l'analogie des 5–pyrazolones en général avec les dérivés du m–amidophénol[1] en conférant au carbone 4 des 5–pyrazolones, l'allure du carbone situé en para de la fonction amine du m–amidophénol.

m-amidophénol



5-pyrazolone

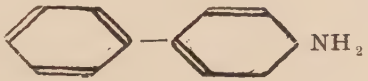


[1] G. Cohn, Die Pyrazolfarbstoffe. Knorr, D. Chem. Ges. 1895, t. 28, page 706 ; Ann. Liebig, 1894, t. 279, page 188.

Ces auteurs comparent l'antipyrine au diméthyl-m-amidophénol ; les deux corps forment facilement des chlorhydrates, des sels métalliques, des dérivés nitrosés et des azométhines ; ils copulent facilement avec les sels de diazonium, et les colorants azoïques formés présentent les mêmes propriétés.

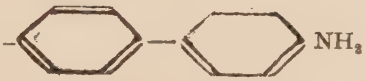
La 4–phényl–5–pyrazolone devient de ce fait le pendant du p–amidodiphényle.

4 – phényl – 5 – pyrazolone NH

p – amidodiphényle  NH_2

En introduisant en outre une fonction amine dans le groupe phényle de cette pyrazolone de manière à la situer en para de la soudure des deux cycles nous créons des bases qui correspondent à la benzidine.

4–p–amidophényl–5–pyrazolone

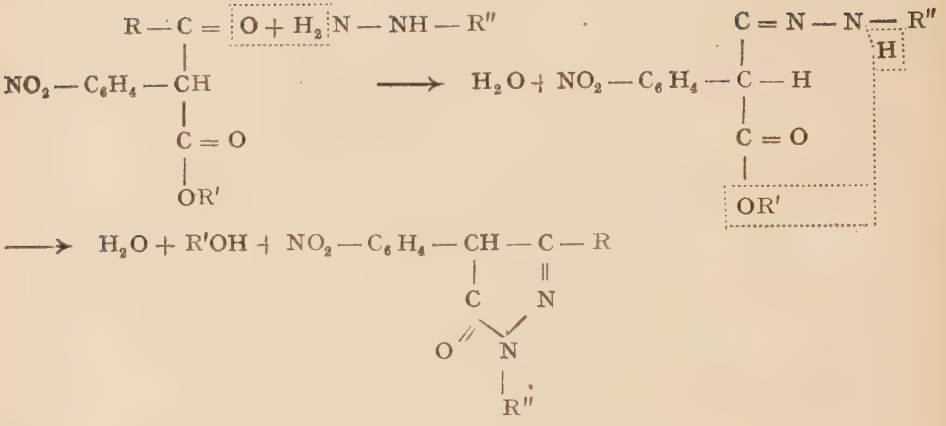
benzidine 

Pour la synthèse de ces 4–p–amidophényl-5–pyrazolones nous envisageons la préparation préalable des composés nitrés correspondants. On peut théoriquement les obtenir de trois façons différentes :

1° Nous partons d'un dérivé nitrophénylé de β–dicétone, ou d'éther β–cétocarboxylique que nous condensons avec la phényl-hydrazine pour la cycliser finalement en pyrazolone [1].

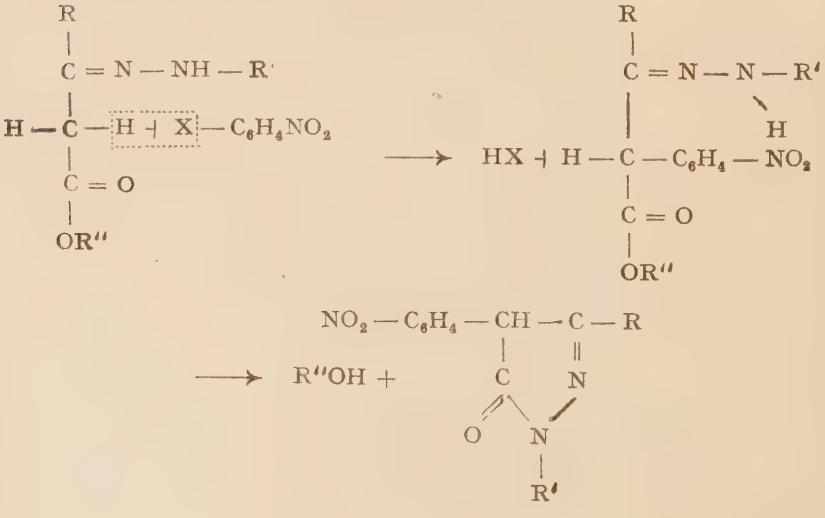
[1] Basée sur le principe de la synthèse des 4 phénylpyrazolones, par Wislicenus, D. Chem. Ges. 1887, t. 20 page 2932.

P. ex, :

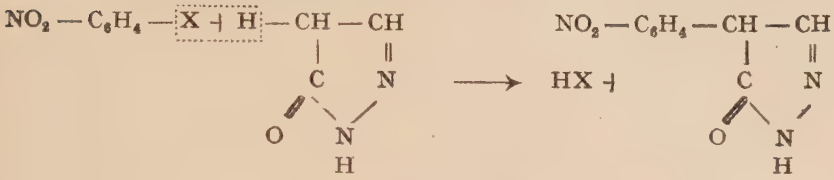


4-nitrophényl-5-pyrazolone

2° Nous introduisons un groupe nitrophényle dans une hydrazone de β-dicétone ou d'éther β-céto-carboxylique, et procédons à la cyclisation :

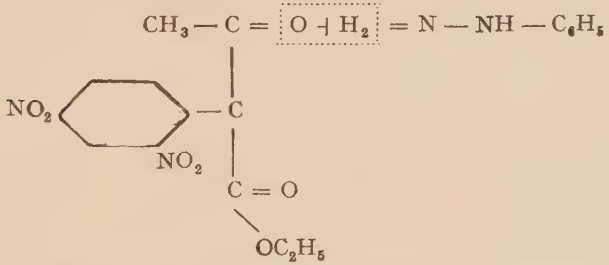


3° Nous introduisons le groupe nitrophényle dans la pyrazolone déjà formée [1].



Seule cette 3e méthode a permis d'aboutir aux 4-nitrophényl-5-pyrazolones.

En opérant d'après le principe de la première méthode, p. ex. en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther acétyloacétique préalablement condensé avec le chlorbinitrobenzène [2], nous avons constaté que cet éther α-dinitrophénylacétyloacétique est réfractaire à toute formation d'hydrazone [3].



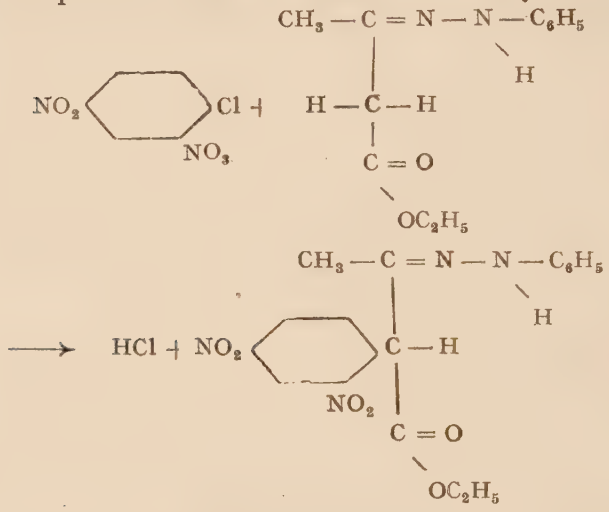
La seconde méthode dont le principe est illustré par l'action du chlorbinitrobenzène sur l'hydrazone acétylo-

[1] Méthode employée couramment, p. ex. pour la synthèse de l'antipyrine, par méthylation de la pyrazolone technique à l'aide d'iodure de méthyle.

[2] Heckmann Ann. Liebig 1883, t. 220, page 131.

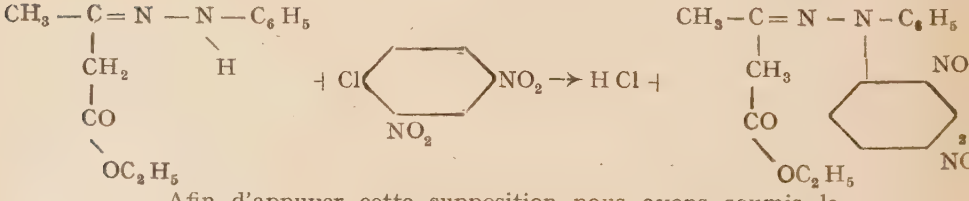
[3] Voir les études de Petrenko et Kritschenko sur l'influence stérique des substituants sur l'activité des cétones. D. Chem. Ges. 1895, t. 28, page 3203.

acétique, réussit parfaitement dans cette première phase, mais le produit condensé est réfractaire à la cyclisation.



Le produit de condensation résulte de l'action du chlorbinitrobenzène sur la phénylhydrazone de Knorr en milieu alcoolique en présence d'acétate de sodium. Il constitue des paillettes jaune-clair fusibles à 165°, répondant d'après l'analyse à la composition du produit cherché $C_{18}H_{18}O_6N_4$ [1].

[1] L'échec dans la cyclisation suscite l'hypothèse que la condensation ne porte pas sur le groupe méthylénique, mais sur le radical -NH- de l'hydrazone :

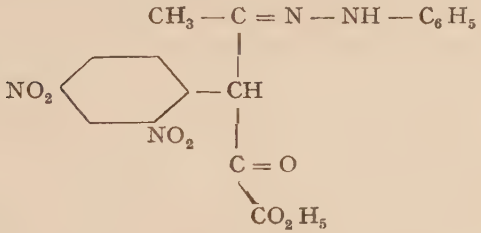


Afin d'appuyer cette supposition nous avons soumis le

La 3e méthode permet de réaliser la synthèse des 4–nitrophényl–5–pyrazolones par la condensation d'halogénonitrobenzènes appropriés avec la 1–phényl–3–méthyl–5–pyrazolone. La réaction a lieu lorsqu'on chauffe au bain-marie les solutions alcooliques des produits de départ précités, en présence de carbonate de sodium. Ainsi, le 1–2–4–chlorbinitrobenzène et le chlorure de picryle se condensent facilement avec la phénylméthyl-pyrazolone, d'après le schéma suivant :

---

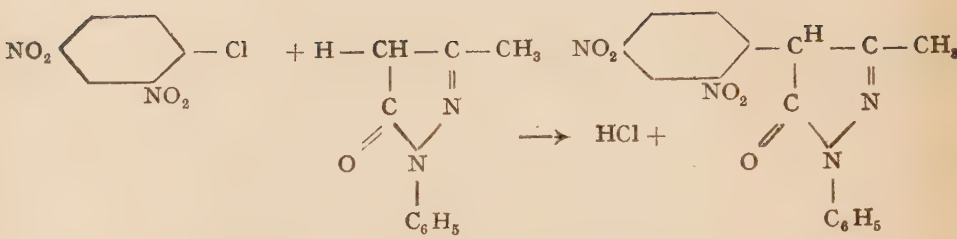
produit de condensation, à une réduction énergique ; cette opération, s'il s'agissait du produit C phénylé, conduirait à la formation d'aniline.



En réalité, les produits de réduction ne renferment pas trace d'aniline. La réduction a cependant eu lieu, puisqu'elle a donné naissance à une m-diamine caractérisée par l'acide nitreux.

D'autre part, en effectuant des hydrolyses dans les conditions les plus variées, on ne peut séparer de phénylhydrazine. Ce fait milite également en faveur de l'hypothèse énoncée plus haut.

Un dernier essai de démonstration enfin, basée sur une synthèse indirecte de la dinitrophényl-phénylhydrazone de l'éther acétyloacétique, n'a malheureusement pas abouti. Cette synthèse est décrite dans la partie expérimentale.



En utilisant par contre des dérivés chlorés qui ne sont que mononitrés, la condensation n'a pu être réalisée jusqu'à présent. Il en est de même pour les dérivés sulfoniques de ces mononitrochlorbenzènes. Ni l'emploi d'alcoolate de sodium ni la présence de catalyseurs (cuivre, sels de cuivre et de nickel) n'ont permis de surmonter la difficulté. Les produits de départ sont demeurés inaltérés, ou se sont décomposés lorsque nous travaillions sous pression à des températures élevées.

Notre étude a porté pour cette raison sur le produit dérivé du 1–2–4–chlordinitrobenzène. Par réduction partielle et totale, nous obtenons la nitraniline et la diamine correspondante.

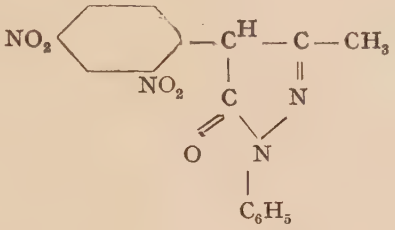
La 1–phényl–3–méthyl–4–m–dinitrophényl–5–pyrazolone constitue un produit jaune magnifiquement cristallisé, fusible à 205°[1].

[1] Ce produit avait déjà été préparé par M. Meyer, qui collabora au début de la présente étude. En effectuant la condensation en milieu alcoolique, en présence d'acétate de sodium, il isola trois produits isomères, que nous n'avons d'ailleurs jamais pu reproduire. Répondant à la composition $C_{16}H_{12}O_5N_4$ ces produits présentent les propriétés suivantes :

1) corps rouge, prismatique, fusible à 203°,
2) corps orangé, prismatique, fusible à 194°,
3) corps jaune, en paillettes, fusible à 206°.

M. Meyer envisageait l'existence de trois isomères cor-

L'analyse élémentaire correspond à la composition $C_{16}H_{13}O_5N_4$, et la constitution est sans doute la suivante :



Le produit est insoluble dans l'eau et dans les acides minéraux dilués. Il est soluble dans les alcalis même très faibles, comme le bicarbonate et l'acétate de sodium, avec une coloration rouge ; cela est dû sans doute au concours de la présence des groupes nitro, supposition rendue vraisemblable par le fait que la diamine correspondante ne se dissout pas dans les mêmes conditions ; la solubilité ne peut en conséquence être attribuée à la seule fonction énolique de la pyrazolone.

La 4-dinitrophénylpyrazolone est par ailleurs très stable, ce qui est en parfaite harmonie avec la facilité de sa formation. Elle résiste à l'action prolongée des alcalis et des acides concentrés à haute température, sans subir une scission ou une décomposition quelconque.

---

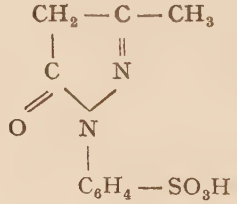
respondant aux trois formes de la substance mère, la pyrazolone.

Nous ferons remarquer qu'aucun des trois dérivés examinés par nous, ne donne de réaction avec le chlorure ferrique, et nous devons par conséquent entourer d'une certaine réserve l'hypothèse de l'existence de la modification énolique.

Comparée à la pyrazolone non condensée, elle est bien moins active que cette dernière. Elle est réfractaire à la benzoylation, elle ne copule pas avec les sels de diazonium et ne donne aucune réaction avec le chlorure ferrique. En outre elle ne permet pas la nitrosation, ni la formation d'un bleu de pyrazol. Cette inertie avait déjà été mentionnée en partie par Wislicenus à propos de la 1, 4–diphényl–5–pyrazolone.

Le composé fixe par contre les halogènes, avec lesquels il engendre des dérivés monosubstitués. Dans le cas de la chloruration le produit obtenu est jaune, bien cristallisé et fusible à 173°. Il répond à la composition du dérivé monochloré $C_{16}H_{11}O_5N_3Cl$. L'atome de chlore n'y étant pas mobile, il ne peut être logé que sur le carbone méthylénique du noyau pyrazolique.

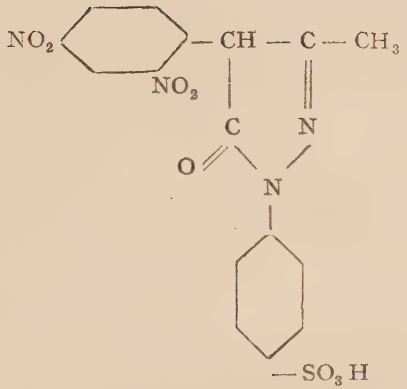
La sulfonation se produit également avec facilité conformément aux conditions qui assurent l'obtention de l'acide 1–phényl–3–méthyl–5–pyrazolone–1–p–sulfonique [1].



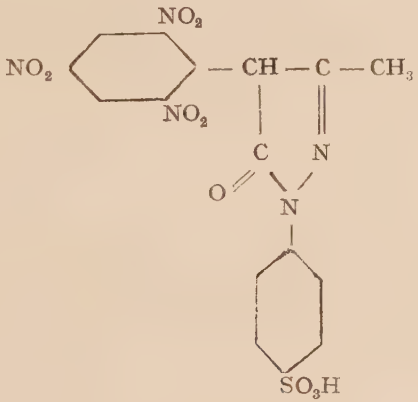
Ce fait permet de conclure par analogie à la fixation du groupe sulfo sur le noyau benzénique non substitué, c'est-à-dire au dérivé de la formule suivante :

---

[1] D. Chem. Ges. 1892, t. 25, p. 1941.

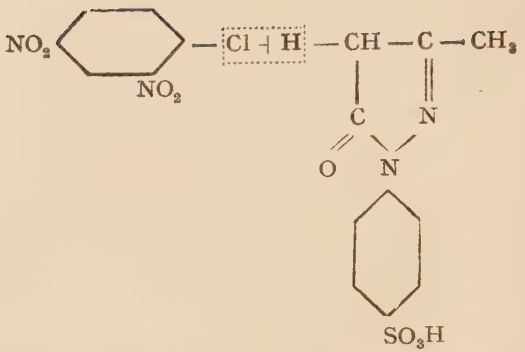


d'autant plus que la 4-picrylpyrazolone est sulfonée par les mêmes moyens.



La constitution de ces produits a été démontrée d'une façon définitive par la synthèse partant d'un acide pyrazolone-sulfonique préparé à l'aide de l'acide phénylydrazine-p-sulfonique :[1]

[1] D. Chem. Ges. 1892, t. 25, p. 1941.



Ces produits ont pu être isolés à l'état d'acides libres et de sels de baryum, que nous décrirons dans la partie expérimentale.

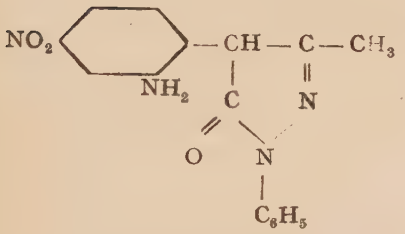
La réduction partielle de la 1-phényl--3-méthyl-4-m-dinitrophényl-5-pyrazolone s'effectue le plus avantageusement avec le bisulfure de sodium. Le processus est identique avec celui qui intervient dans la préparation de la m-nitraniline, à partir de dinitrobenzène. La réaction peut être traduite par l'équation suivante :

$$R-C_6H_3(NO_2)_2 + Na_2S_2 + H_2O \longrightarrow Na_2S_2O_3 + RC_3H_3\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}$$

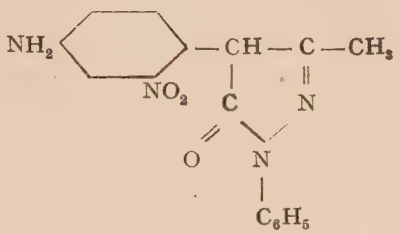
La nitraniline obtenue est suffisamment basique pour pouvoir se dissoudre dans un excès d'acide chlorhydrique dilué. Il en résulte un chlorhydrate qui, neutralisé, abandonne la base. Cette réaction peut même être utilisée pour doser alcalimétriquement la nitraniline en question. Cette dernière est insoluble dans l'eau et facilement cristallisée de l'alcool. Suivant la taille des cristaux elle est rouge ou orangée. Elle est fusible à 219°. La composition déterminée par l'analyse,

correspond à $C_{16}H_{14}N_4O_3$. La nitraniline peut répondre aux deux constitutions suivantes :

I

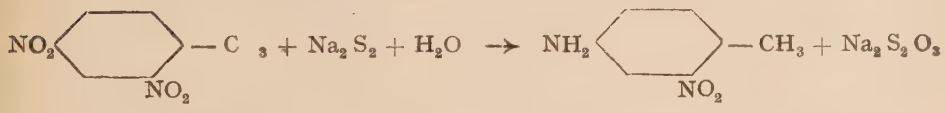


II



Afin d'établir l'emplacement du groupe amine, nous avons essayé de le supprimer ; mais tous nos efforts expérimentaux pour atteindre ce but par l'intermédiaire du dérivé diazoïque pourtant facilement accessible ont échoué [1].

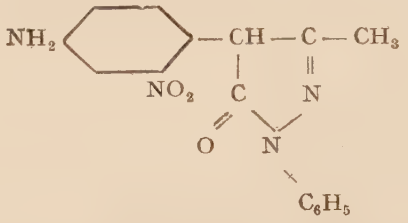
Nous avons été obligé par conséquent à nous borner provisoirement à une conclusion hypothétique qui est basée sur la règle établie par WEYL [2]. Cette règle affirme que les sulfures alcalins agissent d'une manière sélective lorsqu'ils sont en présence d'un composé dinitré où les deux groupes nitro se trouvent en ortho et para d'un troisième substituant. C'est le groupe nitro dont les positions ortho sont libres, qui est affecté en premier lieu. Le m-dinitrotoluène p. ex. fournit l'o-nitro-p-toluidine :



[1] Nous aurions de cette façon essayé d'identifier les dérivés mononitrés respectifs.

[2] WEYL, les méthodes de chimie organique, t. II, p. 262.

Le dérivé correspondant de 4 -phénylpyrazolone, en supposant qu'il se comporte de la même manière, est aminé en conséquence en para du carbone méthylénique du noyau de la pyrazolone :



Nous nous proposons d'étayer plus tard cette hypothèse par d'autres appuis expérimentaux, vu que la règle de Weyl n'est pas irréprochable [1].

La m-nitraniline pyrazolonique obtenue présente la particularité, d'être non seulement soluble dans les acides, mais aussi dans les alcalis. Elle est par contre réfractaire à tout essai d'acétylation ou de benzoytion.

La diazotation en milieu aqueux donne lieu à des phénomènes de coloration remarquables. La quantité d'acide nitreux absorbée dans cette réaction répond à la présence d'un groupe amine.

En diazotant en solution concentrée, la liqueur abandonne un précipité cristallin rouge orangé, qui

---

[1] Contrairement à cette règle, la 2-4-dinitrophénylnaphtylamine, réduite par les sulfures alcalins, donne la 2-amino-4-nitrophényl naphtylamine.

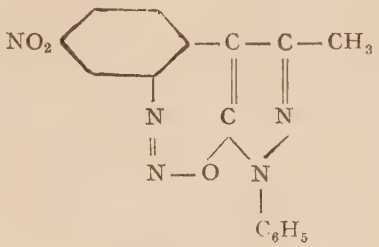
Heim, D. Chem. Ges. 1888, t. 21, p. 589.

Véchot, Thèses présentées à l'université de Paris, (1924), p. 43.

peut être filtré et séché.Il est stable à l'abri de la lumière. En diluant abondamment la solution concentrée jaune, elle vire au rouge bleu. L'addition d'un électrolyte acide, alcalin ou salin fait virer cette coloration rouge au jaune initial. On peut répéter ces virages, sans provoquer de décomposition du diazo.

Le sel de diazonium obtenu en présence d'acide chlorhydrique constitue un chlorure bien défini par la présence de l'anion Cl'.

Il en résulte que la constitution de diazo-oxyde ne peut pas entrer en ligne de compte ; on y aurait d'ailleurs un cycle à sept mailles.



La solution alcoolique du diazo est rouge, mais éminemment instable. L'alcool provoque un dégagement d'azote et est lui-même oxydé en aldéhyde. Le produit de réaction mononitré théoriquement prévu n'a pu être isolé.

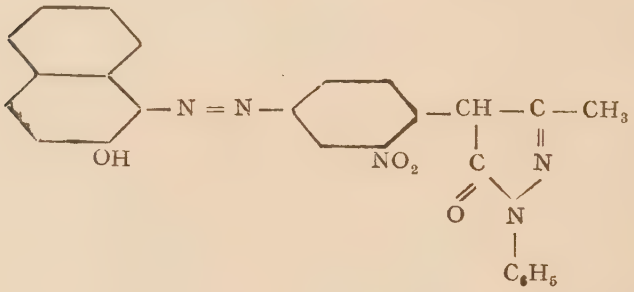
La solution aqueuse réagit avec les sels de cuivre en dégageant également de l'azote, même à température ordinaire.

Ces propriétés, ainsi que la réaction de Liebermann

négative, mettent en évidence que l'acide nitreux n'engendre pas de composé nitrosé.

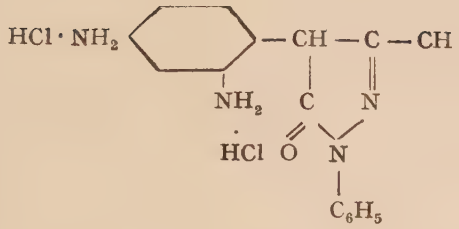
La constitution du sel de diazonium permet encore d'entrevoir une copulation intermoléculaire, mais celle-ci ne se produit pas davantage.

L'obtention du composé diazoïque est d'ailleurs très nette; le produit de cette réaction est doué d'un pouvoir de copulation très prononcé, qu'il manifeste aussi bien à l'égard des phénols que des amines. On obtient p. ex. avec le β-naphtolate alcalin un colorant insoluble qui, cristallisé de l'acide acétique glacial, est orangé foncé. Il fond à 258° et répond à la composition $C_{26}H_{19}O_4N_5$; sa constitution est la suivante :



La réduction complète de la 4-dinitro-5-pyrazolone en diamine est atteinte au moyen de fer et d'acide chlorhydrique.

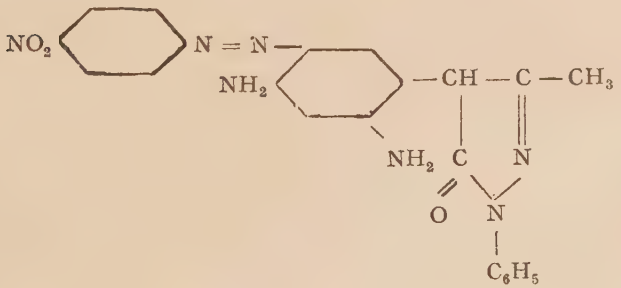
La diamine est séparée et purifiée sous forme de dichlorhydrate, peu soluble en présence d'un excès d'acide chlorhydrique ; il se présente sous forme d'une poudre blanche, dont la composition correspond à $C_{16}H_{18}N_4O\,Cl_2$. La constitution est la suivante :



Le dichlorhydrate se dissout dans l'eau sans être hydrolysé ; l'acétate par contre abandonne la base par simple dilution.

La diamine présente les caractères généraux d'une m–diamine benzénique et forme p. ex. une vésuvine sous l'action de l'acide nitreux en milieu faiblement acide.

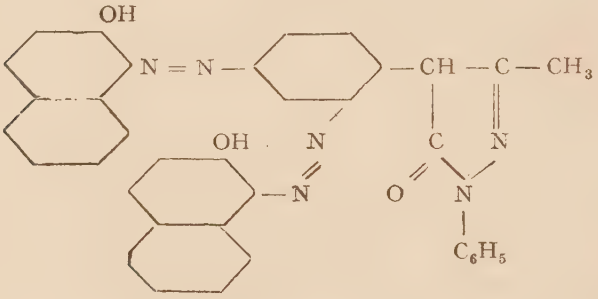
Elle copule avec les sels de diazonium même en milieu d'acide chlorhydrique normal. Il y a absorption d'une molécule de sel de diazonium pour une molécule de diamine. Nous avons isolé le colorant obtenu avec le diazo de la p-nitraniline ; il se présente à l'état de poudre brune de la composition $C_{22}H_{19}O_3N_7$. Il a la constitution de colorant monoazoïque :



La diamine peut être par ailleurs bisdiazotée très nettement en présence d'un excès d'acide empêchant la formation de vésuvine. Le composé bisdiazoïque est très stable en solution acide. Il copule en milieu alcalin caustique avec les naphtols et avec la plupart des acides naphtolsufoniques et amidonaphtolsulfoniques.

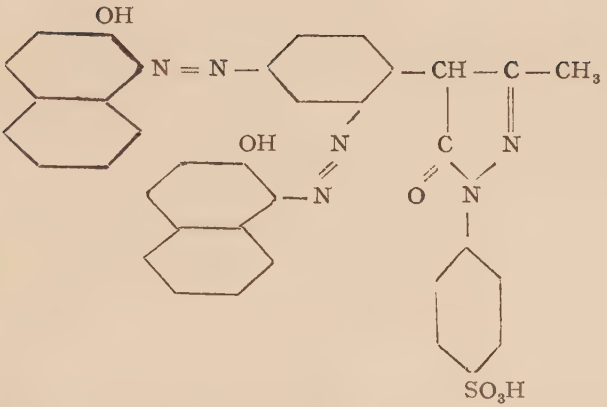
Nous avons préparé entre autres le colorant engendré par double copulation avec le β-naphtol ; il est rouge foncé insoluble dans l'eau et dans les acides dilués, soluble dans les alcalis. Il est fusible à 158°-160°.

Nous lui attribons la composition du colorant disazoïque :



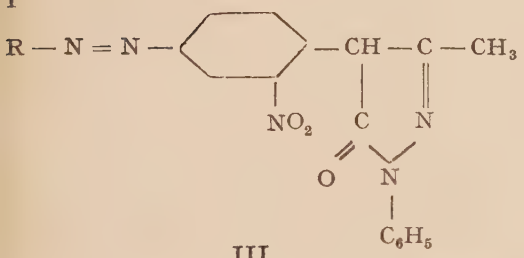
Nous avons préparé également à l'état pur le sel de baryum du colorant correspondant de l'acide R ; il se présente à l'état de cristaux fins, bien définis, de coloration rouge foncé avec éclat vert. Les résultats de l'analyse confirment la composition $C_{36}H_{22}O_{15}N_6S_4Ba_2$.

Nous avons soumis à la réduction complète également l'acide 3-méthyl-4-m-dinitrophényl-5-pyrazolone-1-p-sulfonique. La diamine sulfonique obtenue a été bisdiazotée et copulée avec le β-naphtol, donnant naissance au colorant suivant :

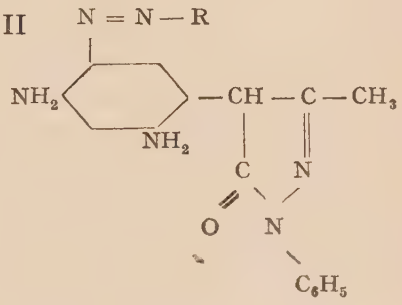


Les colorants azoïques dérivés de ces diamines et ceux que nous avons obtenus par diazotation et copulation de la nitraniline $C_{16}H_{14}O_2N_4$, se divisent en trois groupes :

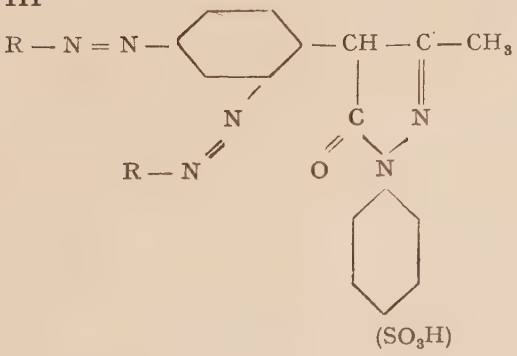
I



II



III



Les colorants correspondant au schéma 1 constituent, lorsque le radical R est un acide sulfonique, des colorants acides pour laine, de nuances orangée à rouge ; leurs teintures sont relativement peu solides ; déjà les alcalis carbonatés les font virer vers le violet. Les dérivés d'acides α–naphtolsulfoniques donnent par traitement subséquent au bichromate des nuances brunes très solides ; il s'agit donc de colorants chromatables.

Ces colorants ainsi que ceux du type II n'ont aucune affinité pour la fibre végétale. Ces derniers, dérivés de la m–diamine pyrazolonique, donnent sur laine des nuances brunes de solidité moyenne. Les représentants insolubles du même type peuvent être préparés sur la fibre.

Cette série (type II) a permis de comparer en tant que terme copulant la 4–m–diamidophénylpyrazolone à la m–toluylènediamine. Le brun obtenu par développement de teintures de Primuline à l'aide de la diamine pyrazolonique, est plus foncé, plus pur et bien plus solide que celui qui résulte de l'emploi de la m–diamine benzénique dans les mêmes conditions.

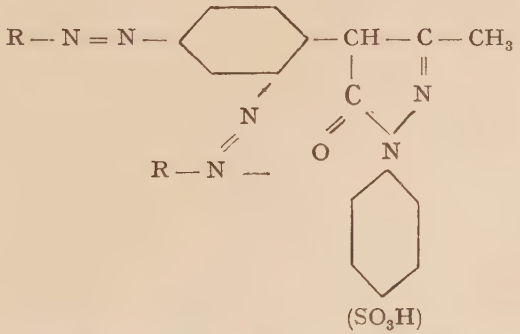
Les colorants disazoïques (type III) permettent la teinture directe de la fibre végétale. Leur affinité est très prononcée, et l'épuisement des bains de teinture [1] est bonne. Les résultats de l'étude détaillée de la valeur technique de ces colorants directs sont consignés dans le tableau joint à la partie expérimentale. La comparaison qualitative de ces résultats montre que les nouveaux colorants ont des qualités de fixation et de solidité nettement supérieures à celles de la moyenne des colorants disazoïques substantifs connus jusqu'à présent.

[1] Voir dans la partie expérimentale les procédés de teinture.

CONCLUSIONS.

Les résultats du présent travail donnent le principe d'une nouvelle synthèse de 4-phényl-5-pyrazolones substituées. Ces phénylpyrazolones sont de structure similaire au diphényle. Sans avoir atteint le but de préparer une base aminophénylpyrazolonique qui soit rigoureusement comparable à la benzidine, nous avons établi l'influence qu'exerce sur la coloration et les propriétés tinctoriales l'accouplement des groupes phényle et pyrazolyle dans les colorants azoïques qui dérivent de l'aminophényl-4-pyrazolone.

Alors que les colorants monoazoïques ne teignent que les fibres animales, les colorants disazoïques du type :



ont une puissante affinité pour la fibre végétale. Cette

affinité peut, il est vrai, être attribuée non seulement à la structure de phénylpyrazolone comparable au diphényle, mais aussi à la présence du radical m–phénylènediamine .[1]

Cependant, les propriétés tinctoriales avantageuses des nouveaux colorants directs que nous avons décrits ne peuvent être l'effet unique du radical m–diamine, vu que les colorants correspondants sans noyau pyrazolique sont de ce point de vue bien inférieurs.

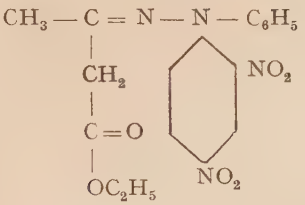
[1] Il existe en effet des colorants directs derivés de m-phénylène-diamines, fabriqués autrefois par la maison Oehler (Offenbach) p. ex. l'orangé et le jaune de toluylène, dérivés de l'acide m-toluylènediaminedisulfonique. D. R. P. nos 70147 et 86940.

Voir Schulz, Farbstofftabellen, Ve éd., nos 286 et 287.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chapitre Ier

β–phényl–β–m–dinitrophénylhydrazone de l'éhter acétyl-loacétique.



Nous traitons la phénylhydrazone de l'éther acétyloacétique [1], en solution alcoolique avec des quantités équimoléculaires de chlordinitrobenzène et d'acétate de sodium. Nous chauffons ce mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur à la température du bain-marie pendant 4 heures. La réaction terminée nous distillons l'alcool. Le résidu solide est ensuite broyé avec de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé pendant la condensation. Après filtration, on recristallise le résidu dans de l'acétone. Le produit pur se présente sous forme de

[1] D. Chem. Ges. 1883, t. 16, p. 2507.

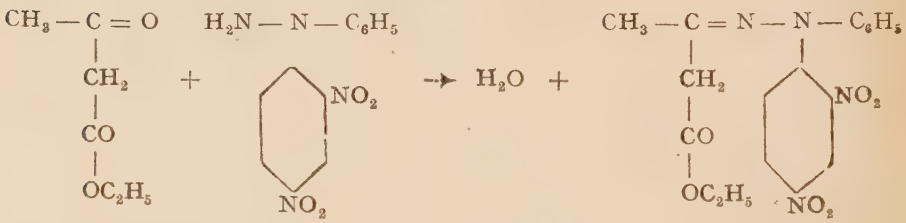
paillettes jaune-clair et fond à 165°, en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les solvants organiques autres que l'acétone. Le rendement en produit pur atteint 45 % [1].

ANALYSE

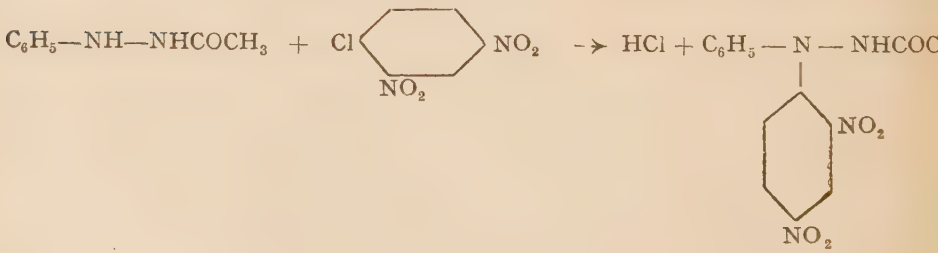
Dosage de Carbone et Hydrogène :

Poids de substance	0,1760 g.
— — CO_2	0,3664 g.
— — H_2O	0,0747 g.

[1] Pour essayer d'établir d'une façon définitive la constitution de ce produit, nous avons envisagé sa synthèse par la voie de la condensation de l'éther acétylo-acétique avec la phénylidinitrophénylhydrazine assymétrique.



Cette dernière a été préparée en partant de l'α – acétyl-phénylhydrazine que l'on condense en solulion alcoolique avec le chlordinitrobenzène à l'aide de carbonate de sodium.

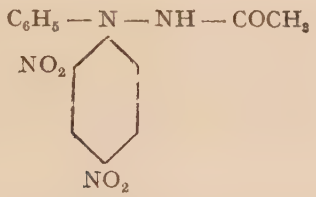


Le produit de réaction peut être cristallisé de l'acétone,

Dosage d'Azote :

Poids de substance		0,1276 g.
Volume de N_2 20,4 cm^3,		t. 22°, p= 739 mm.
	Calculé pour $C_{18}H_{18}O_6N_4$	Trouvé
% C	56,0	55,7
% H	4,6	4,7
% N	14,5	14,8

α–acétyl–β–dinitrophényl—phényhyldrazine.



La dissolution alcoolique de 4 g. de chlordinitrobenzène, et de 3 g. d'α–acétylphénylhydrazine additionnée

---

dont il se sépare sous forme de gros cubes rouges fusibles à 196°. Les cristaux sont insolubles dans l'eau et dans les acides dilués. Les alcalis aqueux par contre, fournissent des solutions rouges.

Tous les efforts en vue de saponifier cette hydrazine acétylée par des agents aqueux ont échoué. La saponification a lieu lorsqu'on utilise de l'acide chlorhydrique gazeux qu'on introduit dans la liqueur alcoolique. Nous ne sommes cependant pas arrivés à isoler un produit pur, à en juger d'après les résultats de l'analyse. Le produit saponifié, qui devrait être la β-phényl-β-dinitrophénylhydrazine n'agit pas sur l'éther acétyloacétique ; cette inertie se manifeste également vis-à-vis de la benzophénone, de la cétone de Michler et de la p-aminobenzaldéhyde.

de 1,1 g. de carbonate de sodium est chauffée pendant 3 heures au bain-marie, en prenant la précaution de ne pas atteindre la température de l'ébullition ; celle-ci provoque la formation d'un produit résineux.

La réaction finie on peut chasser l'alcool par distillation.

La masse résiduaire est solide. Elle est traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis essorée, séchée et lavée à l'éther.

Le produit brut est ensuite recristallisé deux fois de l'acétone qui fournit de gros cristaux cubiques, jaune-orangé, du P. F. 196°. Le rendement est de 4,8 g. soit 78 %.

Saponifié avec de l'acide chlorhydrique alcoolique anhydre il conduit à l'hydrazone isolée sous forme de chlorhydrate.

ANALYSE.

Dosage de Carbone et Hydrogène :

Poids de substance :		0,2280 g.
— —	CO_2	0,5420 g.
— —	H_2O	0,0801 g.

Dosage d'Azote :

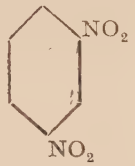
Poids de substance : 0,1455 g.

Volume de N_2, 22,9 cm^3, t= 21°, p= 749 mm.

	Calculé pour $C_{14}H_{13}O_5N_4$	Trouvé :
% C	53,7	54,0
% H	3,7	3,9
% N	17,7	18,0

Chlorhydrate de la β-dinitrophényl-β-phénylhydrazine.

$C_6H_5 - N - NH_2$, HCl



La saponification du produit acétylé est effectuée en traitant la β-dinitrophényl-α-acétyl-β-phénylhydrazine par un courant d'HCL sec en milieu d'alcool absolu à l'ébullition pendant 12 heures.

Il se forme une huile qui se solidifie lentement en donnant des aiguilles jaunes. Tous les essais de recristallisation ont échoué. Par lavage à l'éther on arrive cependant à préparer un produit relativement pur, soluble dans l'eau chaude, mais difficilement soluble en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Il présente les propriétés d'un chlorhydrate.

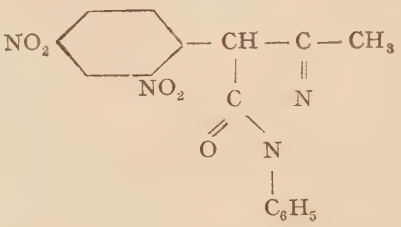
ANALYSE.

Dossages de Chlore :

1)	Poids de substance	0,1482 g.
	Ag Cl pesé	0,0673 g.
2)	Poids de substance	0,2235 g.
	Ag Cl pesé	0,0966 g.
3)	Poids de substance	0,2153 g.
	Ag Cl Pesé	0,0944 g.

Calculé pour $C_{12}H_{11}O_4N_4Cl$		trouvé :
% cl	11,4	1) 11,5
		2) 10,7
		3) 11,1

1–phényl–3–méthyl–4–m–dinitrophényl–5–pyrazolone.



La condensation de la phénylméthylpyrazolone avec le chlorobenzène ainsi qu'avec les o-et-p- mononitrochlorobenzènes et avec leurs dérivés sulfonés n'a pas donné de résultats positifs, alors que les mêmes conditions d'exécution appliquées au chlordinitrobenzène 1–2–4 aboutissent à l'introduction du radical dinitrophényle dans la molécule de la pyrazolone.

Nous opérons sur une dissolution de 40,5 g. de chlordinitrobenzène et 35 g. de pyrazolone dans 300 cm^3 d'alcool que nous introduisons dans un ballon de 500 cm^3 avec 12 g. de carbonate de sodium. Nous chauffons pendant 3 heures en agitant énergiquement.

On chasse l'alcool par distillation. Le résidu cristallin est traité avec de l'acide chlorydrique 1 % jusqu'à neutralisation complète de l'excès de carbonate ; par lavages successifs à l'eau, à l'alcool et finalement à l'éther on obtient un produit débarrassé d'une résine rouge qui s'est formée simultanément. Le corps obtenu est très pur, et se présente sous forme de cristaux de couleur jaune-citron, fusibles à 207°. Rendement 62 g., soit 90 %.

Par recristallisation de l'alcool on obtient des paillettes

jaunes brillantes, du P. F. 205° (avec décomposition). Le produit est peu soluble dans l'alcool à froid, et bien soluble dans la plupart des autres solvants organiques. Il est soluble dans les alcalis, même dans le bicarbonate de sodium avec une coloration rouge foncée.

ANALYSE.

Dosage de Carbone et Hydrogène:

Poids de substance			0,198 g.
—	—	CO_2	0,4070 g.
—	—	H_2O	0,0714 g.

Dosage d'Azote:

Poids de substance 0,1931 g.

Volume de N_2: 28,1 cm^3, t = 17°, p = 748 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{13}O_5N_2$	trouvé:
% C	56,4	56,2
% H	3,4	3,2
% N	16,4	16,8

Nous avons déjà relaté dans la partie théorique l'existence de deux autres produits isomères isolés par M. MEYER. Ils répondent effectivement à la composition $C_{16}H_{12}O_5N_4$, à en juger d'après les résultats de l'analyse suivante:

Produit 2) fusible à 195°.

Dosage de Carbone et Hydrogène:

Poids de substance			0,2748 g.
—	—	CO_2	0,5700 g.
—	—	H_2O	0,0943 g.

Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,1860 g.

Volume d'Azote : 270 cm³, t = 17° p = 744 mm.

Produit 3) *fusible* à 203°.

Dosage de Carbone et Hydrogène :

Poids de substance 0,2897 g.

— — CO_2 0,5987 g.

— — H_2O 0,0998 g.

Dosage d'Azote :

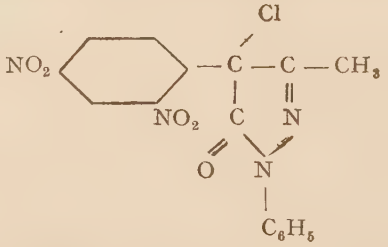
Poids de substance 0,1730 g.

Volume de N_2 : 25,6 cm³, t= 17°, p= 744 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{13}O_5N_2$	trouvé (produit 2)	(produit 3)
% C	56,4	56,6	56,4
% H	3,5	3,8	3,8
% N	16,4	16,7	17,0

Le produit de condensation fixe facilement un atome de chlore en donnant la

1–phényl–3–méthyl–4–chlor–4–m–dinitrophényl–5–pyrazolone.



On introduit pendant 2 heures un courant de chlore dans la solution de 5 g. de 4–dinitrophénylpyrazolone

dans 100 cm³ d'acide acétique glacial. En concentrant la liqueur de réaction par distillation de la moitié du solvant on obtient, après refroidissement des cristaux jaunes, fusibles à 173° (avec décomposition).

Ils constituent un produit monochloré.

ANALYSE.

Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,1403 g.

Volume de N_2 18,2 cm³, t= 22°, p= 745 mm.

Dosage de Chlore :

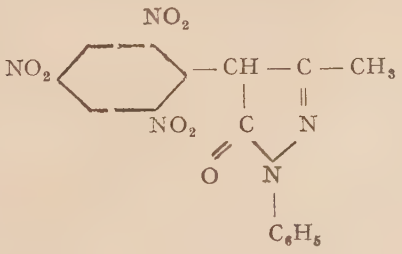
Poids de substance 0,1424 g.

— — Ag cl 0,0602 g.

	Calculé pour $C_{16}H_{11}O_5N_3Cl$	trouvé :
% N	14,9	14,9
% cl	10,2	10,5

La phénylméthylpyrazolone se condense également avec le Chlorure de picryle. Cette condensation conduit à la :

1–phényl–3–méthyl–4–picryl–5–pyrazolone.



Les conditions de la réaction sont tout à fait similaires à celles décrites plus haut dans la condensation avec le chlordinitrobenzene ; la réaction cependant bien plus rapide est achevée après 30 minutes ; on sépare alors, avec un rendement dépassant 90 %, un produit cristallisé déjà très pur. Il suffit d'une recristallisation dans l'acétone pour aboutir à un produit de point de fusion constant. Les cristaux, de coloration rouge-orangé, sont bien développés, prismatiques et fondent à 207° (avec décomposition).

Le produit présente les mêmes propriétés que le dérivé dinitré.

ANALYSE.

Dosage de Carbone et Hydrogène :

Poids de substance			0,3114 g.
—	—	CO_2	0,5661 g.
—	—	H_2O	0,0966 g.

Dosage d'Azote

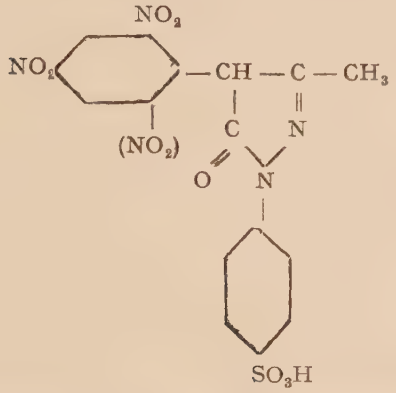
Poids de substance 0,2898 g.

Volume d'Azote : 47,6 cm^3, t = 19°, p = 745mm.

	Calculé pour $C_{16} H_{11} O_7 N_5$	trouvé :
% C	49,9	49,6
% H	3,6	3,4
% N	18,2	18,5

Ce produit, et le composé dinitré correspondant, peuvent être sulfonés, donnant lieu à la formation des

Acides 3-*méthyl*-4-*m*-*dinitrophényl*-5-*pyrazolone*-1-(*phényl*-*p*-*sulfonique*) et 3-*méthyl*-4-*picryl*-5-*pyrazolone*-1-(*phényl*-*p*-*sulfonique*).



Ces produits ont été obtenus d'après deux méthodes :

1° On chauffe au bain-marie, pendant 4 heures, $^1/_{10}^e$ de mol. gr. de dinitrophényl pyrazolone (ou du dérivé trinitré correspondant) avec 6 fois son poids d'oléum à 30 % SO_3. La solution sulfurique est versée sur 200 gr. de glace. L'acide sulfonique est filtré et recristallisé dans l'eau.

2° On dissout $^1/_{10}^e$ de mol. gr. d'acide phényl-méthylpyrazolonesulfonique (produit technique) dans 200 cm. d'eau chaude contenant 12 gr. de carbonate de sodium. On chauffe au bain-marie en agitant et introduit, en 15 minutes, la solution de $^1/_{10}^e$ de mol. gr. de chlor-dinitrobenzène (ou de chlorure de picryle) dans 200 cm^3 d'Alcool 95 %. Après 2 heures on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide au rouge Congo, filtre la solution à 50° et laisse cristalliser à 0°. La solution

abandonne des paillettes jaune d'or d'acide sulfonique libre.

Les produits obtenus d'après les deux méthodes sont identiques. Ils forment des sels de baryum moins solubles que les acides sulfoniques libres. On les obtient par addition de solutions de chlorure de baryum dans les solutions des produits sulfoniques en milieu d'acide nitrique 1 %.

Nous avons analysé l'acide 3-méthyl-4-picryl-5-pyrazolone-1-(phényl-p-sulfonique) obtenu d'après les deux méthodes exposées, ainsi que son sel de baryum.

ANALYSE.

Dosage d'Azote dans le produit obtenu d'après la méthode I :

Poids de substance 0,1607 g.

Volume de N_2 21,7 cm³, t= 23°, p= 740 mm.

Dosage d'Azote dans le produit obtenu d'après la méthode II.

Poids de substance 0,1756 g.

Volume de N_2 : 23,3 cm³, t : 21°, p = 742 mm.

	Calculé pour	trouvé	
	$C_{16} H_{11} O_{10} N_5 S$	I	II
% N	15,4	15,1	15,0

Dosage de Baryum dans le sel de baryum de l'acide sulfonique obtenu d'après la méthode I.

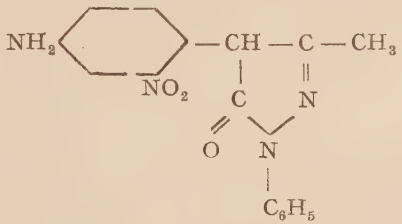
Poids de substance 0,4100 g.

Calculé pour	BA SO_4	40,0906 g.
$C_{16} H_{10} O_{10} C_5 SBa/_2$	trouvé :	
% Ba 12,9	13,0	

Chapitre II.

Nous soumettons le produit de condensation binitré à la réduction de manière à obtenir aussi bien les dérivés mono- que di-aminés. La réduction partielle a été réalisée au moyen de bisulfure de sodium ; elle aboutit à la

1–*phényl*–3–*méthyl*–4 (*p*–*amido*–o–*nitrophényl*)–5–*pyrazolone*.



15,6 g. de dinitrophénylpyrazolone délayés avec 200 cm³ d'eau sont placés dans un ballon Sohxlet muni d'un agitateur et chauffés au bain-marie à 80°. On y ajoute, dans l'espace d'une heure, la solution répondant à un vingtième de molécule gramme de bisulfure de sodium dans 100 cm³ d'eau. Ce dernier est rapidement absorbé et après 30 minutes de brassage il n'y a plus de bisulfure. On refroidit, puis neutralise a l'acide chlorhydrique (1/5) jusqu'à réaction faiblement acide au méthyl-orange. Le produit de réaction précipite. Il est accom-

pagné de substance inaltérée et de soufre. Leprécipité est filtré, essoré, puis épuisé à chaud avec 250 cm³ d'acide chlorhydrique $^1/_{10}$, qui ne dissout que la nitraniline formée.

Par neutralisation au tournesol on sépare un produit floconneux jaune qui se transforme lentement en cristaux orangés, fondant vers 210°.

Rendement : 15,5 gr. soit 85 %.

La base recristallisée de l'alcool, forme des cristaux orangés-rouges qui fondent à 219° avec décomposition.

Analyse.

Dosage de Carbone et Hydrogène :

Poids de substance			0,1720 g.
—	—	CO_2	0,3915 g.
—	—	H_2O	0,0722 g.

Dosage d'Azote :

Poids de substance : 0,1556 g.

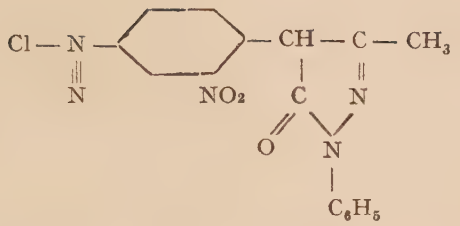
Volume de N_2 : 25,1 cm³, t = 19°, p = 710 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{14}O_3N_4$	trouvé :
% C	61,9	61,3
% H	4,5	4,6
% N	18,0	18,3

La diazotation de cette nitraniline mène à un

chlorure de pyrazolonyl-nitrophényldiazonium

auquel nous attribuons la constitution suivante :



quoique les dosages effectués sur ce corps n'aient pas donné de résultats concordant avec la théorie.

Nous dissolvons 6,2 gr (1/50e de molécule-gramme) de nitraniline brute dans 50 cm³ d'acide chlorhydrique 5%, refroidissons à + 5°, puis ajoutons d'un coup 7,5 cm³ de nitrite de sodium 20 %. Il y a immédiatement une forte coloration jaune, puis précipitation d'un corps rouge brique, d'aspect cristallin. Lorsqu'on dilue cette solution jaune, elle vire vers le bordeaux intense.

La même préparation effectuée à partir de la base pure, donne un composé diazoïque bien cristallisé dès sa formation. Il est très stable à la température ordinaire et se décompose rapidement à partir de 90° en laissant un produit jaune, fusible à 200°.

ANALYSE.

Dosage de Chlore :

Poids de substance 0,1825 g.
— — Ag cl 0,0496 g.

Dosage d'Azote total :

Poids de substance 0,1731 g.
Volume de N_2 : 26,0 cm³ t = 24°, p = 742 mm.

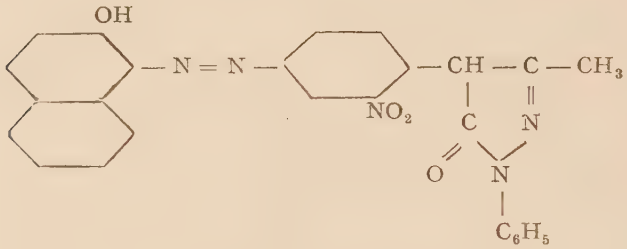
Dosage d'Azote diazoïque :

Poids de substance 1,1165 g.

Volume de N_2 : 54, cm³, t = 23°, p = 747 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{14}O_2N_5Cl$	trouvé :
% Cl	9,8	6,7
%N total	19,5	16,8
%N diazoïque	7,8	5,6

La nature diazoïque de ce corps se manifeste par un pouvoir copulant à l'égard des phénols et amines. Nous avons préparé le colorant qui résulte de la copulation avec le β-naphtol et qui correspond à la constitution suivante :



50 cm³ de la solution diazoïque obtenue en partant de 6,2 gr, de la nitraniline sont introduits dans une solution contenant 3,1 gr. de β-naphtol et 7 cm³ de soude caustique à 35° Bé dans 50 cm³ d'eau, à la température de + 5°. Après 2 heures de brassage le diazo a disparu. On chauffe vers 40° et neutralise l'excès d'alcali à l'aide d'acide acétique ; le colorant précipite ; on le purifie par deux cristallisations dans de l'acide acétique 100 %. Il se présente sous forme de paillettes orangées, fusibles à 258° en se décomposant.

Rendement : 7,4 gr soit 82 %.

ANALYSE.

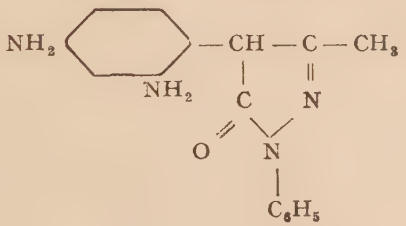
Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,009560 g.
Volume de N_2 : 1,30 cm³, t= 19°, p = 738 mm.

	Calculé pour $C_{26}H_{19}O_4N_5$	trouvé :
% N	15,1	15,4

Pour effectuer la réduction complète de la dinitrophénylméthylpyrazolone, il convient de remarquer qu'elle est réalisable aussi bien avec du disulfure de sodium qu'avec du fer en présence d'acide. La seconde manière d'opérer donne des rendements supérieurs, en particulier lorsqu'on opère avec de l'acide acétique.

1–phényl–3–méthyl–4–m–diamidophényl–5–pyrazolone



1° Par réduction totale au bisulfure de sodium [1].

On introduit dans l'appareil décrit pour la réduction partielle, 16,5 gr de dinitrophénylpyrazolone ($^1/_{20}^e$ de mol. gr.) et 200 cm³ d'une solution aqueuse contenant

[1] La réduction totale de dérivés m-dinitrés par les sulfures alcalins est signalée par Wirth dans le brevet allemand n° 139568 (1903).

$^2/_{20}^e$ de mol. gr de bisulfure de sodium (30 gr de Na_2S +3,4 gr. de soufre). On chauffe au bain-marie pendant 8 heures et malgré cette durée de réaction la majeure partie du bisulfure reste inaltérée.

Le produit de réduction est traité à chaud par un excès d'acide chlorhydrique dilué $^1/_5$. Il se forme un précipité. On filtre et on obtient par refroidissement des flocons gris amorphes qui présentent les propriétés d'un chlorhydrate de m-diamine.

Le rendement en produit brut est de 15 %.

En le dissolvant dans l'eau chaude pour le précipiter ensuite par l'acide chlorhydrique concentré, on obtient un produit blanc, amorphe qui constitue un dichlorhydrate de la diamine.

A côté de celle-ci le produit prépondérant est de la nitraniline.

ANALYSE.

Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,19607 g.
Volume de N_2 : 23,5 cm^3, t= 10°, p= 748 mm.

Dosage de Chlore :

Poids de substance 0,2785 g.
— — Agcl 0,2148 g.

	Calculé pour $C_{16}H_{18}ON_4Cl_3$	trouvé :
% Cl	20,1	19,08
% N	15,8	13,7

2° *Réduction par le fer et l'acide chlorhydrique.*

On délaye 8,2 gr. de dinitrophénylpyrazolone dans 35 gr. d'acide chlorhydrique 36 % et porte le tout avec de l'eau à 75 cm³. On chauffe à l'ébullition dans l'appareil décrit pour l'essai précédent ; puis on ajoute, par petites fractions et dans l'espace d'une heure, 8,4 gr de fer préalablement dégraissé. On continue à chauffer pendant 6 heures. Le fer passe en solution et le produit réduit se trouve à l'état de précipité blanc. Après refroidissement on filtre ; le précipité est épuisé à l'eau bouillante ; elle dissout le produit qui est à l'état de dichlorhydrate en laissant un résidu de produit de départ inaltéré.

La solution aqueuse est additionnée à chaud d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à l'apparition d'un faible précipité ; la solution sépare à froid un corps blanc cristallin. En répétant 3 fois ce traitement on arrive à un produit qui paraît constituer un monohydrate du di-chlorhydrate de la diamine.

ANALYSE.

Dosage de Chlore :

Poids de substance 0,2247 g.
— — AgCl 0,1713 g.

Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,2110 g.
Volume de N_2 : 27,7 cm³, t= 17°, p= 742 mm.

	Calculé pour $C_{16}N_{18}ON_4Cl_2$	Calculé pour $C_{16}H_{18}ON_4Cl_2H_2O$	trouvé :
% Cl	20,1	19,1	19,3
% N	15,8	15,1	15,1

L'analyse démontre qu'il s'agit d'un hydrate ; par dessication dans le vide jusqu'à poids constant on obtient un chlorhydrate anhydre.

ANALYSE

Dosage de Chlore :

	Poids de substance		0,0878 g.
	— —	Agcl	0,0712 g.
	Calculé pour		trouvé :
	$C_{16}H_{18}ON_4Cl_2$		
% cl	20,1		20,1

Le rendement en produit brut ne dépasse guère 50 % ; ce défaut est sans doute dû au manque de solubilité des produits en présence.

3° *Par réduction au fer et à l'acide acétique.*

L'appareil de réduction est chargé de 8,2 gr de dinitrophénylpyrazolone délayés dans 100 cm³ d'acide acétique 75 %. On chauffe le mélange bien agité au reflux et ajoute 8,4 gr. de fer, dans l'espace d'une heure. Après refroidissement on filtre.

Le résidu solide est lavé à deux reprises avec 20 cm³ d'acide acétique 75 %. Les solutions ainsi obtenues sont ajoutées au filtrat, qui renferme la diamine à l'état d'acétate ; il suffit de diluer fortement avec de l'eau pour hydrolyser ce sel et précipiter la base libre. On filtre, essore et lave abondamment à l'eau chaude. Le produit brut est brun et amorphe ; il s'oxyde facilement et est de ce fait plus facile à purifier sous forme de chlorhydrate.

La base libre fond vers 260°.

ANALYSE.

Dosage d'Azote :

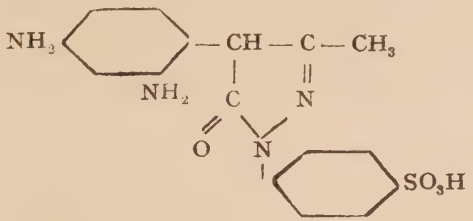
Poids de substance 02,728 g.

Volume de N_2 : 43,2 cm_2, T = 17°, p = 742 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{16}ON_4$	trouvé :
% N	20,0	18,3

Le rendement en base brute est de 6 gr., ce qui correspond à un rendement de 78 % en produit pur.

Acide 3-*méthyl*-4-*m*-*diamidophényl*-5-*pyrazolone*-*I*-*p*-*phénylsulfonique*.

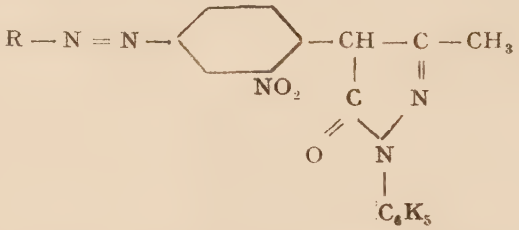


Cette diamine a été obtenue en partant de l'acide dinitrosulfonique correspondant par réduction au fer et à l'acide chlorhydrique. Nous appliquons la méthode décrite pour le produit non sulfoné. Le rendement en produit brut atteint 60 %. Cette diamine a servi à la préparation d'un colorant azoïque par double copulation avec le β-naphtol ; nous en donnons la description plus loin.

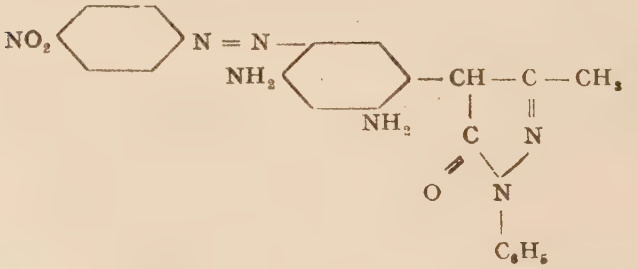
Chapitre III.

Les nitranilines et diamines que nous venons de décrire sont transformées en colorants azoïques.

La première est diazotée et copulée avec les acides I–naphtol–4–sulfonique et 2–naphtol–3–6– disulfonique. Nous obtenons des colorants des types suivants :



La diamine a servi comme terme copulant avec le diazo de la p–nitraniline ; il en résulte, un colorant monoazoïque qui répond sans doute à la formule suivante :



Un 10e de mol. gr. de diazo de p–nitraniline est introduit dans une solution renfermant une quantité équimoléculaire de chlorhydrate de diamine additionné d'un excès d'acétate de sodium ; la copulation a lieu instantanément. Le colorant insoluble dans l'eau est recristallisé dans l'acide acétique 100 % et donne un corps brun cristallin identifié par dosage de l'azote.

Ce même colorant a été préparé sur la fibre de coton d'après le principe de teinture des colorants azoïques insolubles ; il donne un brun très solide à la lumière.

L'emploi d'un 10e de mol. gr. de diazo d'acide sulfanilique dans les mêmes conditions conduit à un colorant soluble qui a toutes les propriétés d'un colorant acide. Il produit sur laine des nuances brunes de solidité moyenne. Il n'a aucune affinité pour la cellulose.

Nous avons d'autre part transformé la même diamine en colorants disazoïques par diazotation des deux groupes amino et double copulation avec les termes suivants :

β – Naphtol
Acide G
Acide R
Acide H
Acide H acétylé.
Acide phénylméthylpyrazolone sulfonique.

Diazotation de la 4–diamidophénypyrazolone.

On dissout 14 gr. de dichlorhydrate de la diamine dans 100 cm³ d'eau chaude, ajoute 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et brasse en refroidissant aux

environs de 0°. Le dichlorhydrate reprécipite à l'état très divisé ; on coule d'un coup, sous la surface du liquide 28 cm³ de solution de nitrite de sodium à 20 %.

La diazotation est contrôlée par mesure de l'azote dégagée lors de la décomposition du diazo par l'alcool bouillant. Il s'agit d'un composé à deux groupes diazoïques, à en juger d'après les résultats de l'analyse.

Dosage d'Azote diazoïque :

Poids de substance 0,4840 g.
Volume de N_2 : 67,0 cm³, t= 21°, p= 748 mm.

	Calculé pour $C_{16}H_{18}ON_4Cl_2$	trouvé :
% azote diazoïque	15,9	15,4

Copulation du composé bisdiazoïque avec les termes précités

On coule un centième de mol. gr. de solution chlorhydrique du composé tetrazoique dans la dissolution de 0,02 mol. gr. de copulant et 0,45 mol. gr. de carbonate de sodium. Après une heure de brassage à + 5° on élève la température vers 25° pendant 2 heures. Le colorant précipite à l'état cristallin. On filtre et lave avec quelques cm³ d'eau froide. Nous nous sommes limités à identifier par l'analyse les colorants dérivés des acides H et R isolés à l'état pur sous forme de leurs sels de baryum. Ces sels ont été recristallisés dans l'eau.

ANALYSE.

Sel de baryum du colorant dérivé de l'acide R.

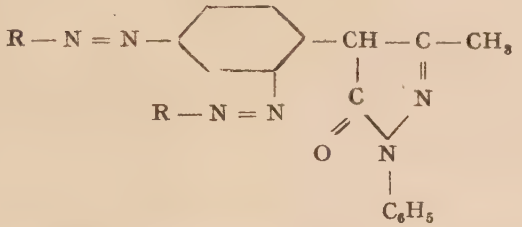
Dosage d'Azote :

Poids de substance 0,1293 g.

Volume de N_2 : 12,9 cm^3, t= 15°, p= 740 mm.

	Calculé pour $C_3 H_{22} O_{15} N_6 S_4 Ba_2$	trouvé :
% N	7,1	7,7

Ces colorants correspondent à la constitution suivante :



Ils présentent la particularité de teindre non seulement les fibres animales mais aussi les textiles végétaux.

Propriétés tinctoriales.

Les colorants disazoïques ont été étudiés spécialement en vue de leur application dans la teinture directe des fibres cellulosiques.

Les teintures ont été exécutées à 0,5, 1 et 2 % de colorant rapporté au poids de la fibre, en montant les bains de teinture de la façon suivante : pour un gr. de cellulose (coton blanchi)

eau .	20 cm^3
Na Cl	0,10 gr.
$Na_2 CO_3$	0,05 gr.

Le coton à l'état d'échevettes est mouillé et entré à tiède dans le bain dont on élève lentement la température à 95° ; on maintient ces conditions pendant une demi-heure. Le coton est manœuvré régulièrement dans le bain, les échevettes étant entraînées par une roue à palettes de verre à mouvement automatique. Le volume du bain de teinture est maintenu constant par addition d'eau. Le degré d'épuisement des bains a été enregistré avec les autres résultats qui se trouvent dans le tableau annexé à la fin du travail.

Nous avons teint ces colorants également sur laine dans le même appareil ; les teintures ont été effectuées dans l'espace d'une demi-heure. Le bain chauffé à l'ébullition contient pour 1 gr. de laine blanchie, chlorée :

eau	50 cm^3
$H_2 SO_4$	0,020 gr.
$Na_2 SO_4 IOH_2O$	0,050 gr.

Essais de solidité.

Les teintures sur coton ont été soumises aux épreuves courantes, permettant de qualifier pratiquement les colorants. Les essais ont été effectués d'après les méthodes préconisées par G. SCHULZ, dans ses tables de matières colorantes. Nous rappelons que les chiffres 1 à 5 désignent les solidités des teintures par ordre décroissant ; le nombre 5 correspondra au minimum, le nombre 1 au maximum de solidité.

L'affinité tinctoriale de ces colorants pour la cellulose peut-être attribuée aussi bien à l'influence du groupe phényl-pyrazolyle qu'à celle du groupe m-diamine.

Afin d'essayer d'établir la part respective de chacun de ces groupes dans cette influence, nous avons comparé les colorants en question avec l'Orangé de Toluylène. Ce dernier teint directement la cellulose grâce à son caractère de dérivé de m-diamine [1].

Nous constatons que l'Orangé de Toluylène est quantitativement bien inférieur à en juger d'après le degré d'épuisement des bains de teinture en opérant dans des conditions absolument égales ; l'épuisement a été établi par méthode colorimétrique.

[1] L'Orangé de toluylène RR présente pour la cellulose une affinité bien inférieure à celle des colorants que nous avons obtenus. La substantivité de ces derniers est dans l'ordre de celle des colorants de benzidine.

APPLICATIONS DES MATIÈ

COLORANT		TEINTURES S			
Terme à diazoter	Terme copulant	Nuances	*Solidités* : Frottement	Repassage	Lun
1 phényl-3 méthyl-4 m-diamidophényl-5 pyrazolone	Acide 1 phényl-3 méthyl-5 pyrazolone-1 p-sulfonique	jaune-citron	1-2	1	
— —	Acide G	orangé-rouge	2	1	
— —	Acide R	écarlate	2	1	
— —	Acide H	violet terne	2	3	
— —	Acide H acétylé	violet pur	1-2	1	
Acide 3 méthyl-4-m-diamidophényl-5 pyrazolone-1 p-sulfonique	β-naphtol	rouge	2	1	
Moyennes correspondantes de dix colorants directs industriels [1]			1,6	2	
Orangé de Toluylène R			1	1-2	

[1] Colorants «Dianil» des Farbwerke Hœchst :
Jaune 3 G, Jaune G, Orangé de toluyléne R, Brun 3 GO
Rouge 4 B, Rouge R, Ponceau 2 R, Bordeaux G, Bleu R, Indigo O.

COLORANTES DISAZOIQUES NOUVELLES

COTON BLANCHI							Teintures sur laine	
lcali	HCl	CH_3COOH	Chlore	Savon	Eau	Rongeage	Nuances	Rongeage
1	1	1	3	2-3	2	parfait	jaune d'or	bon
1	2	1	3-4	4	3	parfait	orangé rouge	bon
1	2	1	3-4	4-5	3	parfait	rouge-bleu	bon
2	5	4	5	4-5	3	bon	violet terne	bon
1	1	1	3	4	2-3	parfait	violet	bon
1	2	1	3-4	3-4	2-3	parfait	rouge	bon
2,3	3,8	2,3	4,3	3,8	3,8			
3	4	2-3	5	4-5	4-5			

COMPOSÉS NOUVEAUX DÉCRITS DANS CE TRAVAIL.

1. β -phényl- β-(2-4-dinitrophényl)-hydrazone de l'éther acétyloacétique.
2. α -acétyl-β -(2-4-dinitrophényl)-phénylhydrazine.
3. Chlorhydrate de β-(2-4-dinitrophényl)-phénylhydrazine.
4. 1-phényl-3-méthyl-4-(2-4-dinitrophényl)-5-pyrazolone.
5. 1-phényl-3-méthyl-4-chlor-4-(2-4-dinitrophényl)-5 pyrazolone.
6. 1-phényl-3-méthyl-4-picryl-5-pyrazolone.
7. Acide 3-méthyl-4-(2-4-dinitrophényl)-5-pyrazolone-1 (phényl-p-sulfonique) et son sel de Ba.
8. Acide 3-méthyl-4-picryl-5-pyrazolone-1-(phényl-p sulfonique) et son sel de Ba.
9. 1-phényl-3-méthyl-4-(2-nitro-4-amidophényl)-5-pyrazolone.
10. 1-phényl-3-méthyl-4-(2-nitro-4-diazophényl)-5-pyrazolone.
11. 1-phényl-3-méthyl-4-(2-4-diamidophényl)-5-pyrazolone, et son dichlorhydrate.
12. Acide 3-méthyl-4-(2-4-diamidophényl)-5-pyrazolone-1 (phényl-p-sulfonique).

MATIÈRES COLORANTES AZOIQUES.

	Diazo (ou tetrazo) de	*Terme copulant.*
1.	1–phényl–3–méthyl–4–(2 nitro–4–amidophényl)–5–pyrazolone.	β–naphtol
2.	—	Acide 1–4 naphtolsulfonique
3.	p–nitraniline	1 phényl–3 méthyl–4 (2–4 diamidophényl)–5 pyrazolone.
4.	Acide sulfanilique	—
5.	1 phényl–3–méthyl–4–(2–4 diamidophényl)–5–pyrazolone.	β–naphtol
6.	—	Acide 2 naphtol–6–8–disulfonique.
7.	—	Acide 2 naphtol–3–6–disulfonique.
8.	—	Acide 1–8 amidonaphtol–3–6 disulfonique.
9.	—	Acide 1 acétylamido–8 naphtol–3–6 disulfonique.
10.	—	Acide 3 méthyl–5 pyrazolone–1 (phényl-p-sulfonique).
11.	Acide 3–méthyl–4–(2–4–diamidophényl)–5–pyrazolone–1–(phényl–p–sulfonique).	β–naphtol.

Abréviations employées dans la partie expérimentale :

1° NITRANILINE = 1–phényl–3–méthyl–4–(2–nitro–4–amidophényl)–5–pyrazolone.

2° M–DIAMINE = 1–phényl–3–méthyl–4–m–diamidophényl–5–pyrazolone.

3° DINITROPHENYL-PYRAZOLONE = 1–phényl–3–méthyl–4 m–dinitrophényl–5–pyrazolone.

1928 - Strasbourg
Imprimerie des Éditions Universitaires de Strasbourg

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Influence de la concentration des diastases, et particulièrement des diastases protéolytiques sur la vitesse des réactions.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 19 décembre 1928,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. Th. MULLER.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 20 décembre 1928,

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université,

Chr. PFISTER.